

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Максима Владимировича Шамшурина** «Синтез и характеристика октаэдрических кластерных галогенидов ниобия и тантала», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертация М.В. Шамшурина посвящена синтезу новых кластерных галогенидных комплексов ниобия и тантала, изучению их строения и физико-химических свойств, поиску возможности практического использования кластерных комплексов в фотокаталитическом разложении воды и в качестве рентгеноконтрастных препаратов.

Диссертация изложена на 129 страницах, включая 53 рисунка и 16 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы (140 источников) и приложения.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования и описана степень её разработанности, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены методология и методы диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, указаны личный вклад автора и апробация работы, приведён список публикаций. Автор обосновал степень достоверности результатов исследований и их соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Актуальность исследования октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала вызвана перспективами их применения в различных областях. Так, с точки зрения «зелёной химии», получение водорода из воды (в присутствии «негрязного» катализатора) под действием солнечных лучей является немаловажной нерешённой задачей в водородной энергетике. Изучение химической и фотокаталитической активности кластерных галогенидов тантала позволило бы уточнить методы и подходы создания такого катализатора и приблизиться к вышеозначенной амбициозной цели. Создание биохимически нейтральных рентгеноконтрастных препаратов на основе иодидов тантала или ниобия с 18 или 12 тяжелыми атомами I (иода) приходящихся на один кластерный катион было бы значительным успехом. Считаю, что выбор кластерных соединений галогенидов тантала и ниобия и заявленные диссертантом цели и задачи исследования хорошо согласуются с актуальными направлениями современных исследований.

Литературный обзор начинается с описания строения кластерного ядра $\{M_6X_{12}\}^{n+}$ — ключевого структурного фрагмента в составе октаэдрических галогенидных кластеров ниобия и тантала. Приводится информация о синтезах кластеров (и кластерных

комплексов), в которых кластерное ядро данного типа получается (и сохраняется в реакциях лигандного обмена); приводятся факты, когда кластерное ядро может полностью разрушаться (на примере иодида тантала). В литературном обзоре отражена информация об электронном строении кластерного ядра, о возможности кластерного ядра $\{M_6X_{12}\}^{n+}$ обратимо изменять заряд. Автор структурировал разрозненную информацию о кластерах и кластерных комплексах для различных по заряду кластерных ядер (с $n = +2, +3, +4$), привёл данные о синтезах, структурах, устойчивости и возможного практического применения. Значительная и отдельная часть обзора посвящена октаэдрическим иодидным кластерам ниобия, как наименее изученным, так и уникальным — из-за появления в их составе другого октаэдрического типа кластерного ядра, $\{Nb_6I_8\}$, не имеющего заряда и не встречающегося в других галогенидах ниобия и тантала. Химия октаэдрических иодидных кластеров ниобия на основе ядер $\{Nb_6I_8\}$ существенно отличается и имеет перспективу вылиться в отдельное большое направление исследований. Третья часть обзора касается прикладных аспектов химии кластерных галогенидов (на примерах хлоридов и бромидов) ниобия и тантала, связанных с возможностью использования кластеров в катализе (в реакциях дегидрирования спиртов, изомеризации диалкилбензолов, метилирования толуола, гидрирования алкинов), в реакциях фотохимического разложения воды, в качестве компонентов композитных покрытий, солнечных стекол. Эта часть обзора даёт представление о значимости поиска и оптимизации синтеза тех или иных октаэдрических кластерных соединений и материалов на их основе, систематического всестороннего их изучения — с конечной целью выбора коммерчески выгодного продукта с устойчивым проявлением заданных свойств в конкретных условиях.

Обзор в полной мере раскрывает положение дел и дальнейшие перспективы будущих исследований в рассматриваемой кластерной химии.

В экспериментальной части приведены методики синтеза кластеров и кластерных комплексов. Все соединения охарактеризованы в необходимой и достаточной степени такими физико-химическими методами, как элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, спектрофотометрия, циклическая вольтамперометрия, ИК и КР спектроскопия.

Всего получено 18 новых кластерных соединений.

Была оптимизирована методика синтеза Ta_6I_{14} , впервые синтезированы и охарактеризованы кластерные комплексы, содержащие координированные молекулы воды и диметилформамида по вершинам кластерного ядра $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$. Для серии галогенидных кластерных аквакомплексов методом циклической вольтамперометрии выявлена необычная закономерность: устойчивость аквакомплексов к окислению падает в ряду I, Br, Cl, тогда как

электроотрицательность мостиковых атомов галогена в соответствующих кластерных ядрах по этому ряду возрастает. Стабильный к окислению и дополнительно стабилизированный полистиролсульфонатом натрия аквакомплекс иодида тантала был протестирован в качестве рентгеноконтрастного средства. В диссертационной работе впервые продемонстрированы каталитические свойства аквакомплекса иодида тантала в реакции фотовосстановления воды. Предыдущее исследование фотолиза водных растворов в присутствии бромида тантала не было каталитическим, бромид тантала расходовался в реакции, в диссертационной же работе удалось получить каталитический цикл, введя дополнительный реагент-восстановитель метанол. Для создания по-настоящему «зелёного» катализатора, очевидно, требуется подбор не вредящих экологии реагентов-восстановителей и продуктов их окисления, а также вновь поднимается вопрос создания устойчивого кластерного комплекса в условиях длительного фотооблучения. Хотя диссертантом нигде прямо не упоминается термин «зелёная химия», самая идея каталитического получения водорода из воды под действием облучения реактора солнечными лучами является её целью.

В диссертации представлены данные по синтезу и характеристике полной серии цианидных галогенидных кластерных комплексов ниобия (за исключением комплекса на основе ядра $\{Nb_6I_{12}\}^{2+}$) и тантала, методом ЦВА изучено электрохимическое поведение комплексов. Два комплекса из серии (на основе ядер $\{Nb_6Cl_{12}\}^{2+}$ и $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$) были превращены в изонитрильные (по реакции метилирования метилтрифлатом), обсуждены некоторые структурные данные, по данным спектров ИК был сделан вывод о σ -донорном характере изонитрильных лигандов и отсутствии обратного донирования с кластерного ядра на лиганды. Другой серией, систематически изученной и представленной в диссертации, является серия галогенидных комплексов $[\{M_6X_{12}\}Cl_6]^{2-}$ ($M=Nb, Ta; X=Cl, Br$), которая содержит в своём составе дважды окисленное кластерное ядро, $\{M_6X_{12}\}^{4+}$. С помощью ЦВА показана возможность последовательного обратимого восстановления кластерного ядра в этих комплексах и получения комплексов с зарядом ядра $2+$, существующих в инертной атмосфере, но окисляющихся кислородом воздуха. Третья неполная серия – серия $[\{M_6X_{12}\}F_6]$ ($M=Nb, Ta; X=Cl, Br$), которая содержит кластерные ядра различных зарядов, включая $3+$ (для бромидов), для которых были записаны спектры ЭПР, и $2+$ в случае диамагнитного хлорида ниобия. Отдельно в диссертации рассматриваются синтез комплексов, **15, 16**, с подробным описанием их структур, приводится отработанная методика их получения, а также описывается получение комплекса на основе кластерного ядра $\{Nb_6I_8\}$ с трет-бутиламином, для которого установлены структура и электрохимические свойства. Стоит заметить, что примеров кластерных комплексов на основе ядра $\{Nb_6I_8\}$ немного, согласно кембриджской базе данных, синтезировано 2 комплекса (с метиламином, в 1985

году) и пиррофорный комплекс с пиридином (свежая работа 2022 года), но, учитывая потенциальную возможность проявления каталитических свойств (как показано в работе, кластерное ядро претерпевает 2 одноэлектронных обратимых процесса окисления и один восстановительный процесс), получение устойчивых комплексов на основе $\{Nb_6I_8\}$ было бы интересным с точки зрения катализа.

24 страницы диссертации, включая таблицы и рисунки, отведены квантово-химическим расчётам. Впервые проводится детальное соотнесение колебательных частот для серии кластерных комплексов $[M_6X^{i}_{12}X^a_6]^n$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I, n = 4-$) (для ИК и КР спектроскопий), устранены неточности и предположения, высказанные в различных литературных источниках, добавлена новая надёжная информация. В частности, квантово-химические расчёты, произведенные для различных моделей-структурных единиц иодида тантала, позволили интерпретировать активные полосы в ИК и КР спектрах, расположение и интенсивность которых полностью совпадают с теоретически рассчитанными.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе встречается ряд неудачных выражений и формулировок, например, «предиктивная сила», «практичный вычислительный протокол» и др.
2. В работе используется электроспрей масс-спектропия высокого разрешения. Вместе с тем значения m/z экспериментальных максимумов зачастую отличаются от рассчитанных на 0.5 и более. Кроме того, судя по приведенному на рис.19 спектру, разрешение не позволяет определить профиль изотопного распределения, что также затрудняет однозначное отнесение сигналов. Возможно низкое разрешение масс-спектров обусловлено процессами восстановления кластерных катионов в процессе ионизации, и следует уменьшить значение напряжения ионизации.
3. Изображения частиц $Ta_6I_{12}(H_2O)_6@PSS$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, дают мало информации о морфологии частиц, во-первых, вследствие невысокого разрешения, а, во-вторых, из-за большого размера частиц, которые остаются непрозрачными для электронного пучка. Судить о размере частиц по контуру непрозрачной частицы не представляется возможным, поскольку такой же контур может быть получен для агломерата из отдельных частиц. Необходимо исследовать образец методом сканирующей электронной микроскопии.

Указанные замечания не снижают положительного впечатления от высокого уровня работы диссертанта. Текст диссертации выдержан в научном стиле, достаточно хорошо иллюстрирован. Все полученные в диссертационной работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными и согласующиеся с поставленной целью и задачами. Основные результаты работы докладывались на 1 национальной и 1 международной конференциях, и на последней получили высокую оценку. Результаты работы опубликованы в 4 статьях, из них 2 — в рецензируемом российском и 2 — в международных рецензируемых журналах.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Максима Владимировича Шамшурина соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции).

Таким образом, соискатель Шамшурин Максим Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заведующий лабораторией пероксидных соединений
и материалов на их основе ФГБУН Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Доктор химических наук
(специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)
Приходченко Петр Валерьевич.

119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИОНХ РАН
Тел. +7 (495) 7756585 доб. 434
E-mail: prikman@gmail.com
7 марта 2023 г.

